5457

Ein Interferometer für Chemiker nach Rayleighschem Prinzip.

Von

F. Haber, Karlsruhe, und **F. Löwe,** Jena.

Sonderabdruck aus der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ und „Zentralblatt für technische Chemie“.
XXIII. Jahrgang 1910, II. Band, Heft 30, S. 1393 ff.

Eigentum des Vereins deutscher Chemiker.

Redakteur Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig, Stephanstraße 8.

Verlag von Otto Spamer in Leipzig.

Ein Interferometer für Chemiker nach Rayleighschem Prinzip[1]).

Unter den physikalischen Meßmethoden, welche die analytische Chemie sich zunutze macht, steht die Refraktometrie, die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens, mit in erster Linie. Die Literatur ergibt, daß die technischen Refraktometer in die verschiedensten Zweige der Industrie Eingang gefunden haben und für mannigfache Laboratoriumszwecke regelmäßig verwendet werden.

Die Refraktometer dienen bisher stets zur Untersuchung von Flüssigkeiten oder doch leicht schmelzbaren Substanzen auf Reinheit, gleichmäßige Zusammensetzung oder auf ihren Prozentgehalt. Ein gleich großes Interesse besitzt für den Chemiker die Bestimmung des Brechungsvermögens der Gase. Sie läßt sich in gleicher Weise für analytische Zwecke verwenden, kann in der Ausführung ebenso einfach gestaltet werden und bietet unter Umständen noch größere Vorteile, als die refraktometrische Untersuchung von Flüssigkeiten. Als Beispiel sei erwähnt, daß die Zusammensetzungsänderung durch Verdünnung mit einem indifferenten Bestandteil bei Gasen ebenso leicht wie bei Flüssigkeiten mit dem Refraktometer feststellbar ist. Während aber bei Flüssigkeiten diese Bestimmung im allgemeinen entbehrt werden kann, da die Änderung aus der Kenntnis der angewandten Volumina ohne weiteres genau abzuleiten ist, bringt bei Gasen der Einfluß von Druck- und Temperaturunterschieden eine Verwicklung, welche die Kontrolle wichtig macht.

Im Prinzip wohnt der refraktometrischen Gasanalyse wie der entsprechenden Analyse von Flüssigkeiten die Beschränkung inne, daß sie ein kompliziertes Gemenge zahlreicher Stoffe nicht nach seinen sämtlichen Einzelbestandteilen quantitativ zu ermitteln gestattet. Die Aufgabe muß so gelagert sein, daß nur das Verhältnis zweier Bestandteile oder der Gehalt an einem solchen festzustellen ist. Das große Anwendungsbereich der Refraktometrie bei der Untersuchung der Flüssigkeiten beruht auf der Häufigkeit dieser Aufgabe, die bei der Analyse von Gasen nicht seltener wie bei der von Flüssigkeiten auftritt.

Bei der technischen Gasanalyse, bei der Gasmischungen von bekannter qualitativer Beschaffenheit auf ihre quantitative Zusammensetzung geprüft werden sollen, ist die geforderte Genauigkeit eine sehr verschiedene.

Bei der Ausbildung der optischen Gasanalyse wurden von vornherein zwei Typen zu konstruierender Gasprüfer unterschieden, von denen der eine etwa dieselbe Genauigkeit wie die analytischen Bestimmungen über Wasser als Sperrflüssigkeit ergeben, der andere in seinen Leistungen den Bestimmungen über Quecksilber als Sperrflüssigkeit gleichkommen sollte. Für das Beispiel der Kohlensäurebestimmung in Luft besagt dies, daß die Fehlergrenze bei dem einen Instrument $^1/_3$ bis $^1/_5$%, bei dem anderen $^1/_{50}$% Kohlensäure betragen sollte. Als Vertreter des ersten Typus ist das Gasrefraktometer[2]) konstruiert worden, das eine direkte Ablesung der Zusammensetzung auf einer im Gesichtsfeld befindlichen Skala gestattet. Die Skala läßt sich direkt nach Prozenten teilen. Auf diese Weise wird die Ausführung der Analyse zu einer sehr raschen und mühelosen Arbeit. Das Instrument hat inzwischen Eingang in die Technik gefunden.

Als Instrument des zweiten Typus konnte nur ein Interferenzapparat in Betracht kommen. Indessen war längere Zeit zweifelhaft, ob die Anordnung eines Interferenzinstrumentes sich einfach genug gestalten lassen würde, um ein technisches Maßwerkzeug daraus zu machen. Die günstigsten Aussichten schien nach dieser Hinsicht die Lord Rayleigh sche Anordnung[3]) zu bieten, die aus verhältnismäßig einfachen optischen Elementen aufgebaut ist, wenn es gelang, die Mängel zu beseitigen, die nach dem Berichte von Travers dieser Konstruktion anhaften. Bei den Versuchen hat sich dann ergeben, daß diese Mängel wohl nur in den unvollkommenen optischen Hilfsmitteln begründet gewesen sind, deren sich Ramsay und Travers bei der Zusammensetzung des Instrumentes bedienten.

Um das Instrument für die Zwecke der Gasanalyse praktisch brauchbar zu machen, war es notwendig, die Lord Rayleigh sche Methode der Messung durch eine handlichere zu ersetzen. Lord Rayleigh und alle späteren Benutzer des Instrumentes sind so vorgegangen, daß sie die Änderungen der Zusammensetzung des untersuchten Gases durch Änderung seines Druckes kompensierten. Dies erfordert Vorrichtungen zur genauen Druckmessung, deren Einrichtung und Handhabung verwickelter ist als diejenige des Gasinterferometers selbst. Zugleich wird die fortlaufende Beobachtung der Zusammensetzung eines strömenden Gases unmöglich. Diese Nachteile fallen für ein technisches Meßinstrument wesentlich schwerer ins Gewicht, als der bei diesem Vorgehen bestehende Vorteil, daß vollkommene Unabhängigkeit von den thermometrischen und barometrischen Schwankungen er-

[1]) Das Instrument wird von der Firma Carl Zeiss in Jena hergestellt, an welche alle bezüglichen Anfragen zu richten sind.

[2]) Diese Z. **19**, 1717 (1906); Z. f. Elektrochem. **13**, 460 (1907) und **16**, 37 (1910).

[3]) Literatur darüber siehe Z. f. Elektrochemie **13**, 460 (1907) Anm. 1 und Travers Experimentelle Untersuchung von Gasen, Braunschweig (1905).

Ein Interferometer für Chemiker nach Rayleighschem Prinzip[1]).

Unter den physikalischen Meßmethoden, welche die analytische Chemie sich zunutze macht, steht die Refraktometrie, die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens, mit in erster Linie. Die Literatur ergibt, daß die technischen Refraktometer in die verschiedensten Zweige der Industrie Eingang gefunden haben und für mannigfache Laboratoriumszwecke regelmäßig verwendet werden.

Die Refraktometer dienen bisher stets zur Untersuchung von Flüssigkeiten oder doch leicht schmelzbaren Substanzen auf Reinheit, gleichmäßige Zusammensetzung oder auf ihren Prozentgehalt. Ein gleich großes Interesse besitzt für den Chemiker die Bestimmung des Brechungsvermögens der Gase. Sie läßt sich in gleicher Weise für analytische Zwecke verwenden, kann in der Ausführung ebenso einfach gestaltet werden und bietet unter Umständen noch größere Vorteile, als die refraktometrische Untersuchung von Flüssigkeiten. Als Beispiel sei erwähnt, daß die Zusammensetzungsänderung durch Verdünnung mit einem indifferenten Bestandteil bei Gasen ebenso leicht wie bei Flüssigkeiten mit dem Refraktometer feststellbar ist. Während aber bei Flüssigkeiten diese Bestimmung im allgemeinen entbehrt werden kann, da die Änderung aus der Kenntnis der angewandten Volumina ohne weiteres genau abzuleiten ist, bringt bei Gasen der Einfluß von Druck- und Temperaturunterschieden eine Verwicklung, welche die Kontrolle wichtig macht.

Im Prinzip wohnt der refraktometrischen Gasanalyse wie der entsprechenden Analyse von Flüssigkeiten die Beschränkung inne, daß sie ein kompliziertes Gemenge zahlreicher Stoffe nicht nach seinen sämtlichen Einzelbestandteilen quantitativ zu ermitteln gestattet. Die Aufgabe muß so gelagert sein, daß nur das Verhältnis zweier Bestandteile oder der Gehalt an einem solchen festzustellen ist. Das große Anwendungsbereich der Refraktometrie bei der Untersuchung der Flüssigkeiten beruht auf der Häufigkeit dieser Aufgabe, die bei der Analyse von Gasen nicht seltener wie bei der von Flüssigkeiten auftritt.

Bei der technischen Gasanalyse, bei der Gasmischungen von bekannter qualitativer Beschaffenheit auf ihre quantitative Zusammensetzung geprüft werden sollen, ist die geforderte Genauigkeit eine sehr verschiedene.

Bei der Ausbildung der optischen Gasanalyse wurden von vornherein zwei Typen zu konstruierender Gasprüfer unterschieden, von denen der eine etwa dieselbe Genauigkeit wie die analytischen Bestimmungen über Wasser als Sperrflüssigkeit ergeben, der andere in seinen Leistungen den Bestimmungen über Quecksilber als Sperrflüssigkeit gleichkommen sollte. Für das Beispiel der Kohlensäurebestimmung in Luft besagt dies, daß die Fehlergrenze bei dem einen Instrument $^1/_3$ bis $^1/_5\%$, bei dem anderen $^1/_{50}\%$ Kohlensäure betragen sollte. Als Vertreter des ersten Typus ist das Gasrefraktometer[2]) konstruiert worden, das eine direkte Ablesung der Zusammensetzung auf einer im Gesichtsfeld befindlichen Skala gestattet. Die Skala läßt sich direkt nach Prozenten teilen. Auf diese Weise wird die Ausführung der Analyse zu einer sehr raschen und mühelosen Arbeit. Das Instrument hat inzwischen Eingang in die Technik gefunden.

Als Instrument des zweiten Typus konnte nur ein Interferenzapparat in Betracht kommen. Indessen war längere Zeit zweifelhaft, ob die Anordnung eines Interferenzinstrumentes sich einfach genug gestalten lassen würde, um ein technisches Maßwerkzeug daraus zu machen. Die günstigsten Aussichten schien nach dieser Hinsicht die Lord Rayleigh sche Anordnung[3]) zu bieten, die aus verhältnismäßig einfachen optischen Elementen aufgebaut ist, wenn es gelang, die Mängel zu beseitigen, die nach dem Berichte von Travers dieser Konstruktion anhaften. Bei den Versuchen hat sich dann ergeben, daß diese Mängel wohl nur in den unvollkommenen optischen Hilfsmitteln begründet gewesen sind, deren sich Ramsay und Travers bei der Zusammensetzung des Instrumentes bedienten.

Um das Instrument für die Zwecke der Gasanalyse praktisch brauchbar zu machen, war es notwendig, die Lord Rayleigh sche Methode der Messung durch eine handlichere zu ersetzen. Lord Rayleigh und alle späteren Benutzer des Instrumentes sind so vorgegangen, daß sie die Änderungen der Zusammensetzung des untersuchten Gases durch Änderung seines Druckes kompensierten. Dies erfordert Vorrichtungen zur genauen Druckmessung, deren Einrichtung und Handhabung verwickelter ist als diejenige des Gasinterferometers selbst. Zugleich wird die fortlaufende Beobachtung der Zusammensetzung eines strömenden Gases unmöglich. Diese Nachteile fallen für ein technisches Meßinstrument wesentlich schwerer ins Gewicht, als der bei diesem Vorgehen bestehende Vorteil, daß vollkommene Unabhängigkeit von den thermometrischen und barometrischen Schwankungen er-

[1]) Das Instrument wird von der Firma Carl Zeiss in Jena hergestellt, an welche alle bezüglichen Anfragen zu richten sind.

[2]) Diese Z. **19**, 1717 (1906); Z. f. Elektrochem. **13**, 460 (1907) und **16**, 37 (1910).

[3]) Literatur darüber siehe Z. f. Elektrochemie **13**, 460 (1907) Anm. 1 und Travers Experimentelle Untersuchung von Gasen, Braunschweig (1905).

reicht wird. Es ist deshalb ein optischer Kompensator mit dem Interferometer verbunden worden, der in verschiedenen Ausführungsformen erprobt und zweckmäßig gefunden worden ist. Das damit ausgerüstete Instrument ist in der Handhabung überaus einfach und weist als einzigen bewegten Teil den durch eine Meßschraube betätigten Kompensator auf.

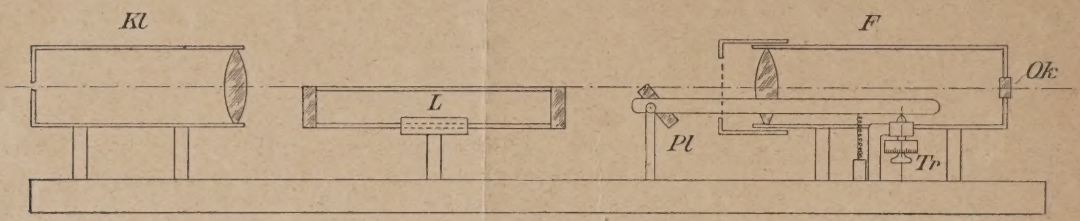

Fig. 1.

Das aus dem Objektiv eines Kollimators (Kl in Fig. 1) austretende parallele Strahlenbüschel des Lichtes einer Nernstlampe wird in drei Teilen zum Beobachtungsfernrohre geleitet. Die obere Hälfte des ganzen Strahlenbüschels, die also einen Halbzylinder bildet, geht dauernd ungehindert und unverändert zu einer auf das Objektivende des Fernrohres aufgeschobenen, das ganze Objektiv bedeckenden Doppelblende und tritt durch diese hindurch in die obere Hälfte des Fernrohrobjektives ein. In dessen Brennebene liefert dieses Strahlenbüschel ein Spaltbild mit der Fraunhoferschen Beugungs-

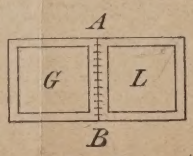

Fig. 2.

erscheinung, bestehend aus zwei geraden parallelen schwarzen Streifen im weißen Felde, denen sich farbige Streifen nach beiden Seiten anschließen. Die Erscheinung muß mit einem stark vergrößernden Okular betrachtet werden, da der Abstand zweier benachbarten dunklen Interferenzstreifen nur einige Hundertstel Millimeter beträgt. Mit einem Mikroskop als Okular kann man den scheinbaren Streifenabstand leicht auf einige Millimeter bringen; ein aus sphärischen Linsen bestehendes Okularsystem hat aber den Nachteil, gleichzeitig mit der Breite auch die Länge der Streifen zu vergrößern, was ganz wertlos ist und die Helligkeit außerordentlich herabsetzt. Es war daher ein sehr glücklicher Gedanke Lord Rayleighs, hier als Okular eine Zylinderlinse zu verwenden, die nur den Abstand und die Breite der Streifen, nicht aber deren Länge vergrößert; die Lichtstärke der Erscheinung ist infolgedessen so groß, daß man selbst in einem hellen Raume ohne jede Mühe messen kann; auf einen zweiten Vorteil, der mit der Benutzung der Zylinderlinse verbunden ist, wird später einzugehen sein.

Das soeben beschriebene Streifenbild bleibt bei allen Operationen am Interferometer unverändert bestehen, es vertritt sozusagen die Stelle eines Fadenkreuzes, das bei Verwendung eines Zylinderokulares ebensowenig wie etwa eine Skala angewandt werden kann.

Die untere Hälfte des Strahlenbüschels wird durch die metallene Scheidewand AB zwischen der Gaskammer G und der Luftkammer L, deren Querschnitt in Fig. 2 largestellt ist, in zwei gleiche Teile geteilt; jeder Teil tritt außerdem noch durch eine Kompensatorplatte (Pg und Pl) in Fig. 3, und dann durch die rechte oder linke Blende in das Fernrohr. Entfernt man von diesem das Okular und bringt das Auge an die Stelle des oben erwähnten Spaltbildes, so sieht man (Fig. 4) die Doppelblende von Licht erfüllt, das vier leuchtende Rechtecke bildet,

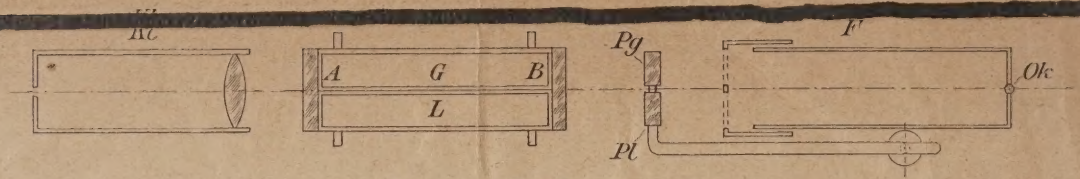

Fig. 3.

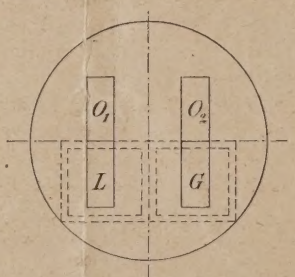

Fig. 4.

0_1 und 0_2 gehören der oberen, vom Kollimatorobjektiv ohne weiteres zum Fernrohrobjektiv gegangenen Hälfte des Strahlenbüschels an, während das Rechteck um G das wirksame, durch die Gaskammer und die bewegliche Platte des Kompensators gegangene Strahlenbüschel, und das Rechteck um L das durch die Luftkammer und die feststehende Platte des Kompensators gegangene Strahlenbüschel darstellt.

Die beiden letzteren, die unteren, Strahlenbüschel erzeugen zusammen in der Nullstellung des Apparates, d. h. solange beide Gaskammern mit Gasen von gleicher Lichtbrechung gefüllt sind, und solange die Kompensatorplatten einander genau parallel sind, eine Interferenzerscheinung, die von der oben beschriebenen, durch das obere Strahlenbüschel erzeugten nicht zu unterscheiden ist. Fügt man nämlich das Okular wieder in das Fernrohr ein, so wird der zweite mit der Benutzung des Zylinderokulares verbundene Vorteil ersichtlich; man sieht nämlich, da die Zylinderlinse in der Rich-

tung ihrer Achse nur wie ein Fenster wirkt, durch das man auf das Fernrohrobjektiv blicken kann, in der oberen Hälfte des Fernrohrobjektivs die von den oberen Büscheln 0_1 und 0_2, in der unteren Hälfte die von den unteren Büscheln („L“ und „G“) erzeugte Interferenzerscheinung; zwischen beiden ist eine schwarze Trennungslinie, die durch die metallene und daher undurchsichtige Decke der Gaskammer gebildet wird. Ersetzt man nun die Luft in der Gaskammer durch ein anderes Gas, etwa durch ein 1% CO_2 enthaltendes Gemisch aus Luft und Kohlensäure, so ändert sich das obere Streifenbild nicht, während bei allmählichem Einleiten des Gemisches die Streifen des unteren Systems langsam zur Seite wandern. Sobald sie still stehen bleiben, ist die Füllung der Gaskammer beendet. Jetzt verlängern sich die gleichen Streifen des oberen und des unteren Systems nicht mehr. Durch Drehen an der Meßschraube des Kompensators hat man nunmehr das untere System wieder in seine alte Lage, die Nullage, zurück zu bringen, d. h., man dreht so lange, bis die gleichen Streifen beider Erscheinungen sich wieder genau verlängern.

Der Unterschied der Ablesungen am Kompensator vor und nach dem Einleiten des Gasgemisches ist ein Maß für den Brechungsunterschied zwischen diesem und Luft gleicher Temperatur und gleichen Druckes, und stellt das unmittelbare Ergebnis der Messung dar, das durch eine Eichungskurve in einen analytischen Wert umgewandelt wird.

Die Gleichheit der Temperatur des Versuchs- und des Vergleichsgases wird dadurch erreicht, daß die beiden messingenen Gaskammern, die je einen rechteckigen Querschnitt haben, an den zugewandten Seitenwänden miteinander mittels Silber verlötet sind. Die Gleichheit des Druckes kann dadurch erreicht werden, daß man das Versuchs- und Vergleichsgas mit der Atmosphäre verbunden läßt; die Schlauchstutzen der beiden Gaskammern erhalten an Stelle von Hähnen dann ein Glaswollefilter oder ein während der Messungen offenes Chlorcalciumrohr. Über den Vorgang der Diffusion, welche ohne diese Vorsichtsmaßregel unter Umständen merklich wird, kann man sich übrigens durch Beobachtung des Wanderns des unteren Streifensystems so gut Rechenschaft geben, daß das Interferometer als Instrument zur Messung der Diffusionsgeschwindigkeit verwendbar ist. Häufig ist ein Meßverfahren bequem, bei welchem das zu untersuchende Gas zunächst durch die eine Meßkammer, dann zur Entfernung eines Bestandteiles durch eine Absorptionsflasche mit einem passenden Waschmittel und dann durch die Vergleichskammer geleitet wird. In diesem Falle überzeugt man sich davon, daß keine nennenswerte Druckunterschiede zwischen beiden Kammern bestehen, indem man einen Druckmesser zwischen Gaseingang und -ausgang schaltet. Für die genauesten Messungen genügt ein Kretzscher Druckmesser[4]) nach Fig. 5, der mit Wasser gefüllt wird, während die untere Hälfte des engen U-Rohres mit Anilin beschickt ist. Man kann auch die eine Häflte mit Wasser, die andere mit Anilin beschicken, so daß die Grenzlinie sich in dem engen Teil befindet. Den einen Ausgang verbindet man mit dem Eintritt, den anderen mit dem Austritt der Gase aus dem Apparat. Treten die Gase aus dem Apparat in die Atmosphäre, so kann man den entsprechenden Schenkel des Manometers offen lassen. Verschiebungen der Grenze Anilin-Wasser von weniger als 1 cm verraten Druckunterschiede, welche selbst bei der größten Empfindlichkeit (1 m lange Gaskammern) vernachlässigt werden können. Bei größeren Verschiebungen der Flüssigkeitsgrenzen ist die Geschwindigkeit des Gasstromes durch das Instrument oder der Widerstand der Waschvorrichtung zu ändern. Das gleiche Hilfsmittel zur Feststellung der Druckgleichheit bewährt sich, wenn man zwei verschiedene Gasströme miteinander vergleicht, welche kontinuierlich durch die beiden Messingröhren geleitet werden.

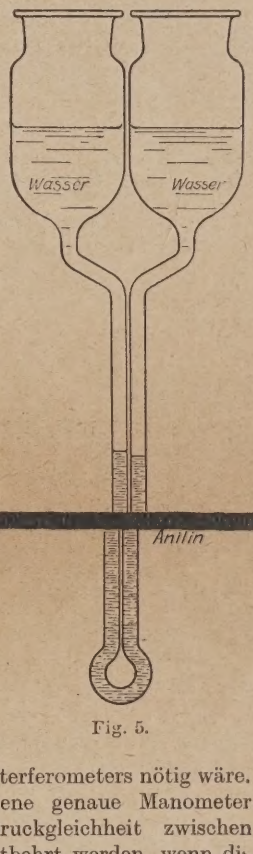

Fig. 5.

Die Genauigkeit der Messungen hängt ganz und gar von der Länge der Gaskammern ab. Im allgemeinen wird eine Länge der Gaskammern von 1 m allen Anforderungen genügen. Das Instrument hat alsdann eine Länge von rund 2 m und gestattet, Kohlensäure in Luft bis auf $^1/_{50}$% genau zu bestimmen. Braucht man nur eine Genauigkeit von 2%, so genügen Gaskammern von 1 cm Länge. Es ist also ein leichtes, die Empfindlichkeit des Interferometers dem gerade vorliegenden Zwecke in den weitesten Grenzen durch einfaches Auswechseln der Gaskammern anzupassen, ohne daß irgend eine neue Justierung des Interferometers nötig wäre.

Das zuvor beschriebene genaue Manometer zur Feststellung der Druckgleichheit zwischen beiden Kammern kann entbehrt werden, wenn die Kammerlänge klein ist. Bei großer Kammerlänge (1 m) ist andererseits auch darauf zu achten, daß die Gase annähernd gleich trocken durch die beiden Gaskammern gehen. Bei 1 m langen Kammern entsteht, wie sich aus den Angaben von L. Lorenz[5]) berechnet, für jedes Millimeter Wasserdampfdruck, welches der Gasstrom in der einen Kammer vor dem in der anderen Kammer voraus hat, ein Ablesungsunterschied, welcher sehr nahezu gleich groß und entgegengesetzt demjenigen ist, welcher durch $^1/_{30}$% Kohlensäure in Luft hervorgebracht wird.

Die Anwendbarkeit des Instrumentes läßt sich auf Grund folgender Überlegungen beurteilen. Die Streifenverschiebung hängt von dem Unterschiede D_n des Brechungskoeffizienten der Gase im Versuchsrohr und Vergleichsrohr ab. Die Trommel des

[4]) Vgl. van't Hoff, Vorlesungen. 2. Aufl. Braunschweig 1903. Bd. II, Seite 41.

[5]) Wied. Ann. **11**, 97 (1880).

Kompensators läßt sich leicht so teilen, daß (bei 1 m langen Gaskammern) ein Trommelteil $D_n = 3 \cdot 10^{-8}$ entspricht. In diesem Falle ist die kleinste ohne besondere Übung sicher beobachtete Verschiebung ein Trommelteil. Nennen wir S die Anzahl solcher Trommelteile, welche gefunden werden, so gilt für 1 m lange Gaskammern

$$D_n = 3 \cdot 10^{-8} \cdot S,$$

und wenn die Kammerlänge in Metern l beträgt, erhalten wir

$$S = 1/3 \cdot l \cdot D_n \cdot 10^8 .$$

Es ist also möglich, die Anzahl der Trommelteile S vorauszusagen, die einem gewissen Zusammensetzungsunterschied der Gase in der Versuchskammer und Vergleichskammer entsprechen wird, wenn man eine Tabelle der Brechungsexponenten zur Hand hat, aus welcher man den Unterschied D_n ohne weiteres entnimmt. Hierbei ist indessen zweierlei zu beachten. Einmal sind die Brechungsexponenten vieler Gase nur bis auf einige Einheiten der 6., ja einzelne nur bis auf einige Einheiten der 5. Dezimale sicher bekannt. Infolgedessen ist der Wert D_n aus den Tabellen der Brechungsexponenten nicht immer ganz sicher anzugeben, und man wird deshalb nicht unterlassen, der Anwendung des Interferometers eine empirische Eichung vorauszuschicken, indem man die nach den gewöhnlichen analytischen Methoden ausgeführte Bestimmung in einigen Fällen mit der Interferometerangabe vergleicht. Zweitens ändern sich die Brechungsexponenten mit der Temperatur und dem Druck. Die Differenz D_n ist dem Drucke direkt und der absoluten Temperatur umgekehrt proportional. Schwankungen des atmopsharischen Druckes und der Temperatur des Beobachtungsraumes üben deshalb auf die Anzahl der Skalenteile S einen Einfluß aus, der bei geschickter Wahl des Vergleichsgases sehr gering, bei unzweckmäßiger aber störend ausfällt, wie später noch näher erläutert wird.

Wir besprechen einige für die Verwendbarkeit des Instrumentes kennzeichnende Fälle.

Als erstes Beispiel sei die Untersuchung von Wettergasen genannt. Die ausziehenden Wetter der Gruben enthalten Methan und Kohlensäure als Beimischung der Luft. Die Brechungsexponenten dieser beiden Verunreinigungen sind sehr wenig verschieden. Sie betragen, bezogen auf 20° und 750 mm Druck

Kohlensäure	1,000 412
Methan	1,000 409

Benutzen wir in der Vergleichskammer Luft, deren Brechungsexponent unter denselben Bedingungen 1,000 270 beträgt, so ergibt sich:

Für CO_2 der Wert	$D_n = 142 . 10^{-6}$
Für CH_4 der Wert	$D_n = 139 . 10^{-6}$
Für 1% CO_2 in Luft	$D_n = 142 . 10^{-8}$
Für 1% CH_4 in Luft	$D_n = 139 . 10^{-8}$

Die Anzahl S der Trommelteile wird also für

1% CO_2 in Luft	S = 47
1% CH_4 in Luft	S = 46

Die Empfindlichkeit beträgt also für beide Gase rund $^1/_{50}$%. Verwendet man an Stelle von Luft in der Vergleichskammer die Wettergase selbst, welche durch die Gaskammer gegangen sind und dann ein Rohr mit Natronkalk passiert haben, so mißt man mit gleicher Empfindlichkeit, wie zuvor angegeben, die schweren Wetter, also die Kohlensäure allein. Durch eine Hahndrehung kann also nach Belieben die Summe von Kohlensäure und Methan oder die Kohlensäure allein und mithin aus der Differenz das Methan allein ermittelt werden. Erwähnt sei, daß Angaben vorliegen, nach denen man gelegentlich eine Abnahme des Sauerstoffstickstoffverhältnisses der Luft gegenüber dem Normalwert in den ausziehenden Wettern beobachtet hat. Die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes wird beim Vorliegen einer solchen Veränderung nicht merklich beeinflußt. Dagegen erscheint der Methangehalt größer, wenn eine Luftverschlechterung dieser Art mit Sinken des Sauerstoffs und Zunahme des Stickstoffs stattgefunden hat. So z. B. würde eine Abnahme des Sauerstoffs um 0,5% und eine Zunahme des Stickstoffs um den gleichen Betrag dem Beobachter, welcher davon nicht unterrichtet ist, als ein Methangehalt von 0,1% erscheinen. Der Einfluß einer Luftverschlechterung und der eines Wettergehaltes, die beide eine Unvollkommenheit der Wetterführung verraten, wirken also in derselben Richtung.

Als zweites Beispiel sei die Verunreinigung des Wasserstoffs durch schwerere Gase angeführt. Diese Bestimmung ist einmal bei der Herstellung des Wasserstoffs durch Elektrolyse bedeutsam, da das Eindringen von Sauerstoff aus dem Anodenraum bei der späteren Kompression in Stahlflaschen zu sehr gefährlichen Explosionen führen kann, andererseits läßt sie die Tragfähigkeit des Gases beurteilen, welche für die Luftschiffahrt vor allem wichtig ist. Als schwerere Gase kommen besonders Sauerstoff und Stickstoff in Betracht.

Bei der Wasserstoffuntersuchung tritt die Möglichkeit sehr deutlich hervor, die Genauigkeit durch die Wahl des Vergleichsmittels erheblich zu beeinflussen. Nehmen wir der Einfachheit wegen an, daß die Verunreinigung des Wasserstoffs aus Luft besteht, und daß das technische Wasserstoffgas aus x Teilen Wasserstoff und 1—x Teilen Luft sich zusammensetzt, so erhalten wir für den Wert D_n je nachdem wir Luft oder Wasserstoff als Vergleichsgas benutzen, entweder:

1) $$D_n = x n_{H_2} + (1 - x) n_{Luft} - n_{Luft}$$
$$= x(n_{H_2} - n_{Luft})$$

oder

2) $$D_n = x n_{H_2} + (1 - x) n_{Luft} - n_{H_2}$$
$$= (1 - x)(n_{Luft} - n_{H_2}) .$$

Für 20° und 750 mm ist

$$n_{Luft} \ . \ . \ . = 1{,}000\,270$$
$$n_{H_2} \ . \ . \ . = 1{,}000\,128$$
$$n_{Luft} = n_{H_2} = 142 \cdot 10^{-6}$$

und folglich für 1 m lange Gaskammern

1) $S = -^1/_3 \, x \, 142 \cdot 10^2$

bzw.

2) $S = +^1/_3 \, (1 - x) \, 142 \cdot 10^2$

oder

$$= {}^1/_3 \cdot 142 \cdot 10^2 - {}^1/_3 \, x \cdot 142 \cdot 10^2 .$$

Die beiden Fälle unterscheiden sich also dadurch, daß man beim Vergleich mit Wasserstoff nur

das gesuchte Glied $-1/3 \cdot x \cdot 142 \cdot 10^2$, bei Luft als Vergleichsgas aber die Brechungsdifferenz Luft : Wasserstoff, nämlich $1/3 \cdot 142 \cdot 10^2$ dazu mißt. Dies scheint zunächst keinen Unterschied auszumachen. Denn da es uns nur auf die Änderung der Trommelteile ΔS für eine gegebene Änderung der Verunreinigung Δx ankommt, so erhalten wir in jedem Falle für $\Delta x = 0{,}01$ also für die Zunahme des Luftgehaltes im Wasserstoff um 1%

$$\Delta S = -1/3 \cdot 0{,}01 \cdot 142 \cdot 10^2 = -47{,}3 .$$

Diese Zunahme der Verunreinigung bringt also, gleichviel welches Vergleichgas wir anwenden, stets rund 47 Trommelteile Verschiebung hervor. Die Empfindlichkeit ist also unabhängig vom Vergleichsgas stets rund $1/50$%.

Ganz anders aber stellt sich die Sache dar, wenn wir nun annehmen, daß die Luftverunreinigung sich nicht ändert, die Temperatur oder der Druck des Beobachtungsraumes aber einen anderen Wert gewinnen. Dann kommt nämlich in Betracht, daß die Differenz $n_{Luft} - n_{H_2}$ genau so wie die Dichte eines Gases von der Temperatur und vom Druck des Beobachtungsraumes abhängt. Diese Differenz ist dem Barometerstande direkt und der absoluten Temperatur verkehrt proportional. Fällt z. B. der Barometerstand infolge eines Gewitters um 15 mm, also um 2% seines Wertes, so wird auch die Differenz um 2% kleiner. Die entsprechende Änderung des Wertes ΔS beträgt dann auch 2% und wird im allgemeinen vernachlässigt werden können, da sie z. B. bei einer Verunreinigung des Wasserstoffes durch Luft im Betrage von 2% nur eine Änderung dieser Verunreinigung von 2% auf 1,96% vortäuscht. Benutzen wir aber Luft als Vergleichsgas, so wird [illegible] auch der konstante mit gemessene Anteil $1/3 \cdot 142 \cdot 10^2$ um 2% also um $2/3 \cdot 142$, d. h. um rund 95 Skalenteile verkleinert, und der Beobachter, der die atmosphärische Änderung nicht beachtet, täuscht sich in außerordentlichem Maße, indem er eine Zunahme der Luftverunreinigung von 2% auf 4% in dem technischen Wasserstoff wahrzunehmen glaubt.

Dasselbe gilt, wenn sich die absolute Temperatur des ganzen Systems um 2%, also um 6° erhöht. Wir können dies auch dahin ausdrücken, daß der prozentische Fehler, den wir in der Bestimmung der Verunreinigung machen, bei der Verwendung von Wasserstoff als Vergleichsgas ebenso groß ist, wie die prozentische Abweichung des herrschenden atmosphärischen Druckes und der herrschenden absoluten Temperatur von den zugrunde gelegten Normalwerten (750 mm, 20° C = 293° abs.). Dieser Fehler wird immer nur wenige Prozente vom Werte der gemessenen Größen betragen. Nehmen wir hingegen Luft als Vergleichssubstanz, so kann der Fehler leicht das Ganze, ja das Mehrfache der untersuchten Verunreinigungen ausmachen. Es folgt daraus die allgemeine Regel, das Vergleichsgas bei der Bestimmung von kleinen Beimengungen bzw. Verunreinigungen so zu wählen, daß der „Ausschlag", ausgedrückt in Trommelteilen, möglichst 0 wird, wenn der Nebenbestandteil, der bestimmt werden soll, selber 0 wird. In diesem Falle ist der Einfluß der atmopshärischen Änderungen zu vernachlässigen. Verfährt man hingegen so, daß der Ausschlag ein Maximum wird, wenn der zu bestimmende Nebenbestandteil verschwindet, so ist der Einfluß der atmosphärischen Schwankungen sehr groß und störend.

Die Industrie der Gas- und Koksbereitung ist reich an Einzelfällen, in denen der Gehalt an einem Gasbestandteil besonderes Interesse bietet. So sei die Carburation des Leuchtgases mit Benzol und umgekehrt die Herausnahme des Benzols aus dem Koksofengase erwähnt. In diesem Falle kann man die Änderung des Benzolgehaltes beobachten, indem man benzolarmes und benzolreiches Gas durch die Versuchs- bzw. Vergleichskammer sendet. Die Verschiedenheit der Gemische, welche man technisch als Leuchtgas und als Koksofengas bezeichnet, die Nebenbestandteile, welche mit dem Benzol herausgewaschen werden und schließlich eine Unsicherheit, welche noch hinsichtlich des Brechungskoeffizienten von Benzoldampf besteht, hindern eine sehr genaue Voraussage der Empfindlichkeit des Instrumentes. Wir beschränken uns auf die Feststellung, daß nach den vorliegenden Daten D_n für 1 g Benzol im Kubikmeter bei 1 m langen Gaskammern ungefähr $40 \cdot 10^{-8}$ entspricht, wonach 13 Trommelteile bei diesem Gehalt zu erwarten sind. Die Genauigkeit geht also jedenfalls bis auf die Zehntelgramme im Kubikmeter. Indem man in diesem Falle die Bestimmung statt auf Volumenprozente auf Gramme im Kubikmeter richtet, schließt man sich dem üblichen technischen Vorgehen an. Man gewinnt aber zugleich einen grundsätzlichen Vorteil. Der Einfluß der atmosphärischen Schwankungen auf das Resultat wird nämlich bei dieser Art der Angabe noch kleiner als sonst. Ja man kann ihn mit theoretischer Strenge gleich Null machen, wenn man den Druck des benzolfreien Gases in der Vergleichskammer so weit erniedrigt, daß seine Masse der Masse des Gases in der Versuchskammer abzüglich des darin enthaltenen Benzols gleich ist. In diesem Falle ist der Einfluß der atmosphärischen Schwankungen auf das in Grammen Benzol pro Kubikmeter ausgedrückte Resultat vollständig beseitigt.

Mit derselben Genauigkeit läßt sich bei Luftgas (Aerogen) der Gehalt an Carburationsmittel in Grammen pro Kubikmeter ermitteln.

Bei der Bestimmung von Ammoniak in Destillationsgasen ergibt die Vergleichung des ammoniakhaltigen und ammoniakfreien Gases nur eine kleine Genauigkeit, indem bei 1 m langen Gaskammern 0,3 g Ammoniak im Kubikmeter feststellbar sind. Bei der Darstellung des Ammoniaks aus den Elementen unter Verwendung einer Mischung von 3 Teilen Wasserstoff und 1 Teil Stickstoff ist die Genauigkeit der Ammoniakbestimmung mit dem Apparat größer. Die Vergleichung des ammoniakhaltigen und ammoniakfreien Gases liefert in diesem Falle den Ammoniakgehalt mit einer Genauigkeit von rund $1/100$ Vol.-% Ammoniak, die zu diesem Zweck ausreichend ist, so daß das Instrument bereits seit längerer Zeit dafür verwendet werden konnte.

Die geläufigste Aufgabe der technischen Gasanalyse ist die Analyse von Rauchgasen. Die technischen Rauchgase sind allgemein aufzufassen als Gemenge von theoretischem Rauchgase mit überschüssiger Luft. Die Zusammensetzung des theoretischen Rauchgases, d. h. der Gasmischung, die aus der Verbrennung des verwendeten Heizstoffes mit der gerade zureichenden Luftmenge entsteht,

ist stets durch die chemische Natur des Brennmaterials eindeutig fixiert. Dasselbe gilt von der Zusammensetzung der Luft. Es genügt also eine einzige Messung, um den Gehalt an Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff in dem trockenen Rauchgase abzuleiten, wenn die chemische Natur des benutzten Heizmaterials bekannt ist. Kleine Unterschiede in der Zusammensetzung des Brennmaterials, wie sie z. B. bei verschiedenen Sorten von Kesselkohle bestehen, spielen keine Rolle. Infolgedessen kann für diesen Zweck die Teilung der Trommel so vorgenommen werden, daß die abgelesenen Werte direkt Prozente oder Prozentbruchteile Kohlensäure darstellen. Die Genauigkeit erreicht bei 1 m langen Gaskammern Fünfzigstelprozente Kohlensäure. Da diese Genauigkeit wesentlich über das Bedürfnis hinausgeht, so wird man der Regel nach kürzere Gaskammern verwenden. Als Vergleichgas ist Luft zu empfehlen. Ist die Zusammensetzung des Brennstoffs und folglich die des theoretischen Rauchgases nicht bekannt, so läßt sich die Zusammensetzung mit zwei Beobachtungen statt mit einer feststellen, indem man einerseits das trockene Rauchgas, andererseits das Stickstoffsauerstoffgemenge, das aus demselben beim Wegnehmen der Kohlensäure übrig bleibt, gegen Luft mißt.

Eine der Rauchgasanalyse sehr verwandte Aufgabe bildet die Kontrolle der menschlichen Atmung. Um das Sauerstoffstickstoffverhältnis in der Ausatmungsluft zu bestimmen, führt man sie vom Mund über Natronkalk und Chlorcalcium in den Apparat. Für jedes Prozent Abnahme des Sauerstoffs und Zunahme des Stickstoffs erhält man bei 1 m langen Gaskammern rund 9 Trommelteile Ausschlag. Indem man das Natronkalkrohr ausschaltet, findet man dann durch eine zweite Ablesung den Kohlensäuregehalt, wobei die Genauigkeit fünfmal größer ist.

Mit derselben Genauigkeit, mit der Kohlensäure in Luft bestimmt wird, wird auch, wie schon vorher erläutert, Methan in Luft ermittelt. Darauf beruht die Anwendbarkeit des Instrumentes für die Untersuchung der Methanluftmischungen, welche zur Prüfung der Sicherheit von Sprengstoffen auf den Versuchsstrecken hergestellt und benutzt werden.

Die Untersuchung der Gemenge von schwefliger Säure und Kohlensäure, die bei der Oxydation organischer Stoffe mit Schwefelsäure auftreten, ist auf die übliche Methode unbequem. Der große Unterschied im Brechungsvermögen der Kohlensäure und der schwefligen Säure, welcher bezogen auf 20° und 750 mm rund $D_n = 204.10^6$ beträgt, bedingt, daß wir bei 1 m langen Gaskammern eine Änderung um 68 Trommelteile beim Ersatz von 1% Kohlensäure durch schweflige Säure erhalten. Infolgedessen sind die Gehalte und insbesondere die Änderungen desselben beim Betriebe mit dem Gasinterferometer schon bei kurzen Gaskammern gut verfolgbar. Dabei ist die Regel im Auge zu behalten, daß man zweckmäßig ein Vergleichsgas wählt, gegen welches die Ausschläge klein sind. Man wird also entweder gegen Kohlensäure oder gegen schweflige Säure messen, je nachdem das eine oder andere Gas in überwiegender Menge in dem Gemische vorhanden ist.

In verwandter Weise kann man das Instrument benutzen, um das Mischungsverhältnis von Leuchtgas und Wassergas zu kontrollieren, da das Wassergas viel weniger stark bricht als das gewöhnliche Leuchtgas. Hier ist natürlich auf die wechselnde Zusammensetzung beider Gasmischungen Rücksicht zu nehmen.

Der hohe Brechungsexponent der schwefligen Säure gegen Luft (D_n = rund 346×10^{-6}) bedingt, daß man dieses Gas mit außerordentlicher Genauigkeit ($^1/_{100}$%) in Luft feststellen kann. Nahezu dieselbe Genauigkeit erreicht man bei Schwefelwasserstoff und Acetylen, während Cyan, dessen Brechungsexponent noch wesentlich höher als der der schwefligen Säure ist, mit noch wesentlich größerer Empfindlichkeit erkannt wird.

Erwähnt sei noch, daß die Ozonbestimmung in Sauerstoff sich mit dem Apparat sehr einfach gestaltet.

Diese Beispiele ließen sich leicht erheblich vermehren. Indessen wird eine sichere Auswahl der Fälle, in denen die optische Gasanalyse nützlich ist, schließlich nur auf Grund vieler praktischer Erfahrungen getroffen werden können.

Wir unterlassen zum Schlusse nicht, darauf hinzuweisen, daß das Interferometer subjektive Beobachtung verlangt. Eine automatische Registrierung der Gaszusammensetzung läßt sich damit nicht verbinden. [A. 143.]